

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-157506

(43)Date of publication of application : 18.06.1996

(51)Int.Cl.

C08F 2/08  
C08G 59/14

(21)Application number : 06-298336

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.12.1994

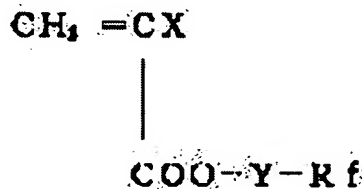
(72)Inventor : YAMAKOSHI YOSHIO  
NAKAMURA HIROSHI

## (54) PRODUCTION OF EPOXY RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce an epoxy resin composition having a structure in which a resin containing a perfluoroalkylated (meth)acrylate polymer substantially insoluble in an epoxy resin is dispersed in the form of microparticles (in other words, in the form of a suspension and/or an emulsion) in that resin.

CONSTITUTION: Acrylic acid and a perfluoroalkylated monomer represented by the formula (wherein X is hydrogen, chloro, fluoro or methyl; Y is 1-3C alkylene or -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(R)SO<sub>2</sub> (where R is 1-4C alkyl); and R<sub>f</sub> is 3-15C fluoroalkyl or perfluoroalkyl) are subjected to an in-situ polymerization reaction in an epoxy resin having at least two glycidyl groups or an organic solvent solution thereof.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

† silica

AN 1996:559811 CAPLUS  
 DN 125:198684  
 ED Entered STN: 19 Sep 1996  
 TI Manufacture of epoxy resin compositions for water-repellent coatings  
 IN Yamakoshi, Yoshiho; Nakamura, Hiroshi  
 PA Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C08F002-08  
 ICS C08G059-14  
 CC 42-9 (Coatings, Inks, and Related Products)  
 FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 08157506	A2	19960618	JP 1994-298336	19941201 <--
PRAI JP 1994-298336		19941201		

# CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 08157506	ICM	C08F002-08
	ICS	C08G059-14
	IPCI	C08F0002-08 [ICM,6]; C08G0059-14 [ICS,6]

AB The compns. with good adhesion to substrates, heat resistance, and mech. strength are manufactured by polymerization of acrylic acid (I) with CH<sub>2</sub>:CX(CO<sub>2</sub>YRf) (X)

= H, Cl, F, Me; Y = C1-3 alkylene, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NRSO<sub>2</sub>; R = C1-4 alkyl; Rf = C3-15 perfluoroalkyl) in epoxy resins having ≥2 glycidyl groups or their solns. in organic solvents. Thus, a mixture of (I) 2, Light Ester FA 108 [β-(perfluorooctyl)ethyl acrylate] 10, and AIBN 0.1 g was added dropwise to a mixture of 100 g Sumiepoxy ESCN 195 (o-cresol novolak epoxy resin) and 100 g PhMe at 110° and treated for 2 h to give a polymer emulsion, 212 g of which was blended with 85 parts HN 5500 and 1.0 part Somicure D and baked to form a coating showing contact angle 113 degree against H<sub>2</sub>O.

ST perfluoro epoxy resin coating water repellency  
 IT Epoxy resins, uses  
 RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (acrylic, perfluoroalkyl group-containing acrylic epoxy resins for water-repellent coatings)  
 IT Acrylic polymers, uses  
 RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (epoxy, perfluoroalkyl group-containing acrylic epoxy resins for water-repellent coatings)  
 IT Coating materials  
 (water-resistant, perfluoroalkyl group-containing acrylic epoxy resins for water-repellent coatings)  
 IT 181140-09-0P 181140-10-3P 181377-74-2P  
 RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (perfluoroalkyl group-containing acrylic epoxy resins for water-repellent

DERWENT-ACC-NO: 1996-339197

DERWENT-WEEK: 199634

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prepn. of epoxy resin compsn. for coating materials, paints etc. - comprises polymerising acrylic acid monomer(s) and fluoro:acrylate type monomer(s) in presence of epoxy resin having glycidyl gps. or in organic solvents contg. epoxy resin

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO CHEM CO LTD[SUMO]

PRIORITY-DATA: 1994JP-0298336 (December 1, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
JP 08157506 A	June 18, 1996	N/A	005	C08F 002/08

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 08157506A	N/A	1994JP0298336	December 1, 1994

INT-CL (IPC): C08F002/08, C08G059/14

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08157506A

BASIC-ABSTRACT:

An epoxy resin compsn. is prepd. by polymerising (a) an acrylic acid monomer(s) and (b) a monomer(s) of formula (I) in the presence of (c) an epoxy resin having at least 2 glycidyl gps. or (d) in organic solvent(s) contg. the epoxy resin. In (I) X = H, Cl, F or CH<sub>3</sub>; Y = 1-3C alkylene or -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(R)SO<sub>2</sub>-; R = 1-4C alkyl; and R<sub>f</sub> = 3-15C perfluoroalkyl.

The epoxy resin (c) includes glycidyl ethers obtd. from bisphenolA, bisphenol-F, 1,1'-bis(3-t-butyl-6-methyl-4-hydroxyphenyl)butane, tetramethylbiphenol, naphthalenediol, glycidyl esters obtd. from p-oxybenzoate, m-oxybenzoate, terephthalic acid, isophthalic acid, triglycidylisocyanurate and epoxy novolak. The monomer (b) includes cpd(s). of formula (3a)(3h), where n = 2-14. The monomers (a) and (b) are copolymerised in organic soln. contg. the epoxy resin and peroxides e.g. cumenehydroperoxide, tertbutylhydroperoxide, dicumylperoxide, benzoylperoxide, acetylperoxide, methyl ethyl ketoneperoxide and lauroylperoxide.

USE - The epoxy resin compsn. is used for coating materials, paint and sizing agents.

ADVANTAGE - The epoxy resin compsn. has good adhesive properties, mechanical strength and thermal resistance. It also has improved waterrepellency and is obtd. efficiently.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PREPARATION EPOXY RESIN COMPOSITION COATING MATERIAL PAINT  
COMPRISE POLYMERISE ACRYLIC ACID MONOMER FLUORO ACRYLATE TYPE  
MONOMER PRESENCE EPOXY RESIN GLYCIDYL GROUP ORGANIC SOLVENT CONTAIN  
EPOXY RESIN

DERWENT-CLASS: A21

CPI-CODES: A04-E10D; A04-F04A; A05-A01B; A07-A04A; A10-B01;

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention gives the water repellence which was excellent, without spoiling adhesion with the base material which is the advantage of the conventional epoxy resin, thermal resistance, or a mechanical strength, and relates to the manufacture approach of the suitable epoxy resin constituent for a water-repellent finish of a coating, a coating ingredient, and fiber etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is well-known that surface energy is low and the fluorine system resin obtained by carrying out the polymerization of the acrylate (it being called Following PFA) (the designation of acrylate and the methacrylate being carried out to acrylate below (meta)) which has a perfluoroalkyl radical (meta) has high water repellence as compared with olefin system fluororesins, such as polytetrafluoroethylene (it is called Following PTFE) which is high water repellence resin known conventionally, (for example, "fluororesin handbook" \*\*\*\*\*). The application to the coating application combined with the epoxy resin is indicated by JP,48-4528,A or JP,50-55630,A using the property of the fluorine system resin obtained from the acrylate which has such a perfluoroalkyl radical (meta). Moreover, in JP,60-23811,A, there is an indication about the epoxy resin constituent containing the specific copolymer containing the acrylate which has a perfluoroalkyl radical (meta).

[0003] On the other hand, in the polymer obtained by carrying out the polymerization of the PFA, although the water repellence becomes so high that the carbon number of a perfluoroalkyl radical becomes large, it becomes refractory at a solvent, an epoxy resin, etc. of a hydrocarbon system which are usually used for coincidence in that case. Therefore, in combination with the epoxy resin by the above-mentioned Prior art, it was used having dissolved the copolymer of PFA by which the improvement of solubility was carried out obtained with techniques, such as considering as a copolymer combining PFA and various copolymerization components, in the solvent or the epoxy resin, and came. In order for this invention persons to fully demonstrate the high water repellence and water resisting property in which the polymer obtained by carrying out a polymerization has PFA and not to spoil the good property of an epoxy resin by little addition moreover, the polymer obtained by carrying out the polymerization of this PFA to an epoxy resin did not dissolve mutually, but they traced that the structure which has the domain which became independent, respectively and which carried out 2 phase separation was desirable.

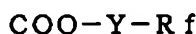
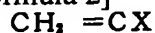
[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the manufacture approach of an epoxy resin constituent of having the structure the resin which contains the polymer of PFA which does not dissolve in this epoxy resin substantially in an epoxy resin having been distributed by homogeneity in the shape of a particle (your calling it the shape of the shape of suspension, and an emulsion).

[0005]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention is an acrylic acid (B) and the following general formula [0006] in the organic solvent solution of the epoxy resin (A) which has two or more glycidyl groups, or this resin (A).

[Formula 2]



(X expresses a hydrogen atom, a chlorine atom, a fluorine atom, or a methyl group among a formula.) Y expresses the alkylene group of carbon numbers 1-3, or -CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> N(R) SO<sub>2</sub>-. R shows the alkyl group of carbon numbers 1-4 here. Rf expresses the fluoro alkyl group or perfluoroalkyl radical of carbon numbers 3-15. It is related with the manufacture approach of the epoxy resin constituent characterized by carrying out the spot polymerization of the perfluoroalkyl radical content monomer (C) expressed to coincidence.

[0007] According to the manufacturing method of the epoxy resin constituent of this invention, the epoxy resin constituent of the structure where the resin containing the polymer of fluorine-containing (meta) acrylate which does not dissolve substantially the organic solvent solution of an epoxy resin or an epoxy resin in this epoxy resin at a continuous phase makes the dispersed phase of the shape of a particle with a particle size of 2 micrometers or less is obtained. Thus, the structure which carried out 2 phase separation has the stable features in a long period of time. If it furthermore explains, with this thing simple substance, as for the perfluoro (meta) acrylate resin which consists only of PFA, an epoxy resin or dispersion liquid with it cannot be obtained. [ the very scarce compatibility to a common organic solvent and ] [ stable ] According to this invention, it becomes possible to make stable homogeneity distribute the resin containing the polymer of PFA which does not dissolve in an epoxy resin substantially in an epoxy resin or an epoxy resin solution with a particle size of 2 micrometers or less in the shape of a particle. It thinks because the compatibility of the resin section refractory to an epoxy resin which contains perfluoro acrylate resin because the compound with which an epoxy resin and PFA were chemically connected by considering an acrylic acid as agency generates according to the manufacture approach of this invention, and an epoxy resin improves and stable dispersion liquid are obtained as this reason.

[0008] Each component used for this invention is explained. Especially if an epoxy resin (A) is a compound which two or more glycidyl groups have per monad, it will not be limited, but when it illustrates, it has the following. For example, there is a glycidyl ester compound guided from aromatic carboxylic acid, such as a glycidyl ether compound guided from dihydric phenols, such as bisphenol A, Bisphenol F, 1, and 1'-bis(3-t-butyl-6-methyl-4-hydroxyphenyl) butane, tetramethyl biphenol, and naphthalene diol, a p-oxy-benzoic acid, an m-oxy-benzoic acid, a terephthalic acid, and isophthalic acid, or triglycidyl isocyanurate. Moreover, the novolak system epoxy resin guided from the novolak resin which is the resultant of phenols, such as a phenol, o-cresol, m-cresol, and p-cresol, and formaldehyde, a FURORO glycine, tris -(4-hydroxyphenyl)- There is a glycidyl ether compound guided from the phenols more than trivalent [ , such as methane, 1, 1, 2 and 2, and - tetrakis (4-hydroxyphenyl), ]. It can use combining one kind thru/or two kinds or more out of these. Moreover, the halogenation epoxy resin permuted with halogen atoms, such as a bromine, in a part of hydrogen atom contained in an epoxy resin molecule is also a useful ingredient in fire-resistant grant etc. In especially this invention, it is desirable on manufacture or the engine performance of a resin constituent to use the novolak mold epoxy resin which has three or more glycidyl groups in a monad.

[0009] A perfluoroalkyl radical content monomer (C) is explained. Although there will be especially no limitation if it is the compound expressed with the above-mentioned general formula as a perfluoroalkyl radical content monomer used by this invention, from the water repellence of the fluorine-containing resin by which the polymerization was carried out, the carbon number of the perfluoroalkyl radical

shown by Rf has six or more especially desirable things, and can mix and use one kind chosen from the group, or two kinds or more. It is [0010] when the perfluoroalkyl radical content monomer expressed with the above-mentioned general formula is illustrated concretely.

[Formula 3]

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)\text{SO}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SO}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$  (n the integer of 2-14 here) it expresses. etc. - it is not this limitation although it can illustrate.

[0011] Next, the manufacture approach of the epoxy resin constituent of this invention is explained.

First, an acrylic acid and a perfluoroalkyl radical content monomer are taught at coincidence to the organic solvent solution of an epoxy resin or an epoxy resin, and a spot polymerization is carried out under stirring by the radical polymerization initiator. Generally, this is technique called a distributed polymerization and a polymer carries out a separation deposit from a homogeneity solution with advance of the polymerization of a polymer. According to the manufacturing method of this invention, depositing fluorine content resin can obtain the epoxy resin constituent which carried out stable homogeneity distribution to the shape of a particle with a particle size of 2 micrometers or less.

[0012] A well-known thing can be used as a polymerization initiator used, and the various compounds which are alike with a stimulus of a pyrolysis or ultraviolet rays etc., and generate a radical more can be used. single initiators, such as azo system compounds, such as azobisisobutyronitril (it is called azobisisobutyronitril) which has peroxides, such as cumene hydroperoxide, a tertiary butyl hydroperoxide, dicumyl peroxide, a *tert*-butyl hydroperoxide, a benzoyl peroxide, an acetyl peroxide, methyl-ethyl-ketone peroxide, and lauroyl peroxide, and N-N association when it illustrates, hydrogen-peroxide- $\text{Fe}^{2+}$ , persulfate- $\text{NaHSO}_3$ , and benzoyl-peroxide-dimethylaniline, and duality -- an initiator can be used.

[0013] Moreover, it is also a useful technique to consider as a copolymer combining the radical polymerization nature monomer which does not have the perfluoroalkyl radical content monomer and acrylic acid which are expressed with the above-mentioned general formula, and other fluorine atoms. As these copolymerizable components, an acrylic monomer is suitable, for example, there are alkyl (meta) acrylate, such as methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, and isobutyl (meta) acrylate, alkoxy (meta) acrylate, cyano ethyl (meta) acrylate, acrylamide, an acrylic acid (meta), glycidyl (meta) acrylate, etc. An epoxy resin and an organic solvent can be added further suitably to the epoxy resin constituent obtained in the above-mentioned way, and use can be presented.

[0014] The quantitative ratio of the raw material used for this invention is explained. About an epoxy group and the carboxyl group of an acrylic acid, the range of a quantitative ratio which 0.01-0.3 mols add to one mol of epoxy groups is suitable. Furthermore, the quantitative ratio of an acrylic acid and a perfluoroalkyl radical content monomer is range where 0.2-2 mols are desirable to one mol of acrylic acids, if out of range, the distributed stability of a resin constituent may be poor, or the advantage of an epoxy resin may be spoiled, or a hardened material may not demonstrate these expected water repellence.

[0015] The epoxy resin constituent of this invention blends an epoxy resin curing agent with a conventional method, and heat hardening is carried out. Although there is especially no limitation in these epoxy curing agents, an acid anhydride, a dicyandiamide, a hydrazide compound, etc. are raised to polyphenol compounds, such as amine system curing agents, such as aromatic amine and fatty amine, a phenol novolak, and a cresol novolak, and a pan, for example. As for the rate of an epoxy resin and a curing agent, it is desirable from the engine performance of hardenability or a hardened material to be blended so that the active hydrogen of a curing agent may become 0.5-1.5 mols to one mol of epoxy.

[0016] Furthermore, a hardening accelerator can be added if needed. For example, as a hardening accelerator, imidazole compounds, such as amines, such as benzyl dimethylamine, 2 and 4, 6-tris (dimethyl aminomethyl) phenol, 1, and 8-diazabicycloundecen, and 2-ethyl-4-methylimidazole, a boron-trifluoride amine complex, etc. are raised.

[0017] Although it can perform using an organic solvent if needed in this invention, the inactive organic solvent usually used in a coating as this organic solvent can be used. A pentane, a hexane, a heptane, an octane or a cyclohexane of an aliphatic hydrocarbon system, etc. the benzene of an aromatic hydrocarbon system, toluene or a xylene, etc. is one of typical things of this inactive organic solvent. Furthermore, the petroleum ether, a tetrahydrofuran, dioxane, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, a butanol, isopropanol, etc. can be used.

[0018] the epoxy resin constituent obtained by the manufacture approach of this invention -- the purpose of use -- whiskers, such as granular objects, such as talc, a mica, a calcium carbonate, hydrated alumina, silicon carbide, carbon black, and a silica, and silicon carbide, boric acid aluminum, -- or a pigment, a color, etc. can also be mixed. Especially when presenting a coating application with the epoxy resin constituent obtained by the manufacture approach of this invention, to a color, a pigment, and a pan, the component of well-known common use of a viscosity controlling agent, a dispersant, a defoaming agent, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, a coupling agent, etc. can be added suitably.

[0019]

[Example] Although the following examples explain this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples.

Trade name SUMIEPOKISHI which is o-cresol novolak mold epoxy resin as example 1 epoxy resin ESCN195 (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make, weight-per-epoxy-equivalent 195 g/eq) 100g and toluene 100g were taught to 500 cc separable flask furnished with the capacitor for cooling, the temperature up was carried out to 110 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind, and the uniform epoxy resin solution was obtained. Then, beta-(perfluoro octyl) ethyl acrylate (product [ made from Kyoeisha Chemistry ], trade name light ester FA-108) 10g was mixed with 2g of acrylic acids, and that in which 0.1g was added and azobisisobutironitoriru was dissolved as a polymerization initiator was dropped over 1 hour. Under the present circumstances, solution temperature was controlled at 110 degrees C. This solution is a dropping way and changed from the homogeneity transparence solution to the solution of opalescence. It maintained at 110 degrees C for further 2 hours, and the polymerization reaction was made to complete. The obtained constituent is the uniform emulsion of opalescence and condensation or precipitate of a particle did not produce what was held at the room temperature one whole day and night. Moreover, when the obtained resin constituent was observed with the optical microscope, it turned out that it is the structure which the particle with a particle size of 1 micrometer or less distributed to homogeneity. The resin constituent obtained by this example was set to PF-1.

[0020] Trade name SUMIEPOKISHI ELA128 (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make, 180g of weight per epoxy equivalent) 100g which is the bisphenol A mold epoxy resin as example 2 epoxy resin was taught to 300 cc separable flask furnished with the capacitor for cooling, and the temperature up was carried out to 110 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. Then, beta-(perfluoro octyl) ethyl acrylate (product [ made from Kyoeisha Chemistry ], trade name light ester FA-108) 10g was mixed with 1g of acrylic acids, and that in which 0.1g was added and azobisisobutironitoriru was dissolved as a polymerization initiator was dropped over 1 hour. Under the present circumstances, solution temperature was controlled at 110 degrees C. This solution is a dropping way and changed from the homogeneity transparence solution to the solution of opalescence. It maintained at 110 degrees C for further 2 hours, and the polymerization reaction was made to complete. The obtained constituent is the uniform emulsion of opalescence and condensation or precipitate of a particle did not produce what was held at the room temperature one whole day and night. Moreover, when the obtained resin constituent was observed with the optical microscope, it turned out that it is the structure which the particle with a particle size of 1 micrometer or less distributed to homogeneity. The resin constituent obtained by this example was set to PF-2.

[0021] It could be blended and burned by the presentation shown in Table 1 using the resin constituent obtained in examples 3 and 4 and the 5 above-mentioned examples 1 and 2, and the contact angle over the water of a paint film was measured. The result was shown in Table 1.

Trade name SUMIEPOKISHI ESCN195 (the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make, weight-per-epoxy-equivalent 195 g/eq) which is o-cresol novolak mold epoxy resin as example of comparison 1 epoxy

resin was taught to the separable flask which attached the capacitor for cooling for 100g and toluene 100g, and carried out the temperature up to 110 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. Then, that in which 0.1g was mixed and azobisisobutironitoriru was dissolved as beta-(perfluoro octyl) ethyl acrylate (product [ made from Kyoisha Chemistry ], trade name light ester FA-108) 10g and a polymerization initiator was dropped over 1 hour. Under the present circumstances, solution temperature was controlled at 110 degrees C. Precipitate of the condensation grain and white which emulsionize liquid and can be viewed at first on the way of [ dropping ] before dropping termination was produced, and stable dispersion liquid were not made.

[0022] Toluene 200g and a fluorine system surfactant and trade name Fluorad FC430 (Sumitomo 3M make) 1.0g were taught to 500 cc separable flask equipped with the capacitor for example of comparison 2 cooling, and the temperature up was carried out to 110 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. After an appropriate time, the solution which consists of beta-(perfluoro octyl) ethyl acrylate (product [ made from Kyoisha Chemistry ], trade name light ester FA-108) 50g, 10g [ of acrylic acids ], and toluene 60g and azobisisobutironitoriru 0.5g was dropped over 1 hour. Under the present circumstances, solution temperature was controlled at 110 degrees C. It maintained at 110 degrees C for further 2 hours, and the polymerization reaction was made to complete. The obtained solution was taken out, methanol 500g was added, the polymer was settled, and it dried the \*\* exception. 10g of copolymerization resin of the perfluoro acrylate and the acrylic acid which were obtained was \*\*\*\*(ed), 100g and toluene 110g were mixed to this, and above-mentioned SUMIEPOKISHI ESCN195 was stirred at 110 degrees C to it. Under stirring, the solution became the shape of an emulsion of opalescence. When a stirring halt was carried out and it put in the room temperature for 1 hour, precipitate of a fluorine system polymer was looked at by the container lower part, and stable dispersion liquid were not able to be obtained.

[0023] By combination shown in example of comparison 3 table 1, the epoxy resin paint film which does not contain fluorine system resin was created, and the contact angle over water was measured. The result was shown in Table 1.

[0024]

[Table 1]

		実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 3
樹脂組成	P F - 1	2 1 2	1 0 6	—	—
	P F - 2	—	—	1 1 1	—
	E L A 1 2 8	—	5 0	—	1 0 0
	H N 5 5 0 0	8 5	8 5	8 5	8 5
	スミキュアD	1. 0	1. 0	1. 0	1. 0
	トルエン	—	1 0 0	1 0 0	1 0 0
接触角° (表面)		1 1 3	1 0 8	1 1 4	8 2

(Note) The unit of 1 resin presentation expresses the weight section. 2 hardening conditions: 120 degree-C x 1 hour 3HN5500 (trade name): An acid-anhydride system curing agent, Hitachi Chemical Co., Ltd. make 4 SUMIKYUA D (trade name): The third class amine system hardening accelerator, Sumitomo



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

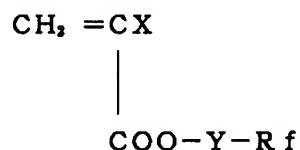
---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] the inside of the organic solvent solution of the epoxy resin (A) which has two or more glycidyl groups, or this resin (A) -- an acrylic-acid monomer (B) and the following general formula [\*\* 1]



(X expresses a hydrogen atom, a chlorine atom, a fluorine atom, or a methyl group among a formula.) Y expresses the alkylene group of carbon numbers 1-3, or -CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> N(R) SO<sub>2</sub>-. R shows the alkyl group of carbon numbers 1-4 here. Rf expresses the perfluoroalkyl radical of carbon numbers 3-15. The manufacture approach of the epoxy resin constituent characterized by carrying out the spot polymerization of the perfluoroalkyl radical content monomer (C) expressed to coincidence.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-157506

(43)公開日 平成8年(1996)6月18日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/08	MAX			
C 0 8 G 59/14	NHB			

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-298336

(22)出願日 平成6年(1994)12月1日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 山越 美穂

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(72)発明者 中村 宏

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

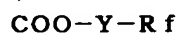
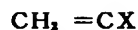
(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物の製造方法

(57)【要約】

【目的】エポキシ樹脂中に、該エポキシ樹脂に実質的に溶解しない、PFA（パーフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレート）の重合体を含む樹脂が微粒子状（サスペンション状および／またはエマルジョン状と言ってもよい）に均一に分散された構造を有するエポキシ樹脂組成物の製造方法を提供すること。

【構成】グリシジル基を2個以上有するエポキシ樹脂（A）または該樹脂（A）の有機溶媒溶液中で、アクリル酸（B）と下記一般式

【化1】



（式中、Xは水素原子、塩素原子、フッ素原子または、メチル基を表す。Yは炭素数1～3のアルキレン基または-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(R)SO<sub>2</sub>-を表す。ここでRは炭素数1～4のアルキル基を示す。Rfは炭素数3～15のフルオロアルキル基またはパーフルオロアルキル基

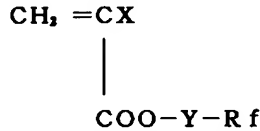
を表す。）で表されるパーフルオロアルキル基含有モノマー（C）を同時にその場重合することを特徴とするエポキシ樹脂組成物の製造方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】グリシジル基を2個以上有するエポキシ樹脂(A)または該樹脂(A)の有機溶媒溶液中で、アクリル酸モノマー(B)と下記一般式

## 【化1】



(式中、Xは水素原子、塩素原子、フッ素原子またはメチル基を表す。Yは炭素数1～3のアルキレン基または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{SO}_2-$ を表す。ここでRは炭素数1～4のアルキル基を示す。Rfは炭素数3～15のパーフルオロアルキル基を表す。)で表されるパーフルオロアルキル基含有モノマー(C)を同時にその場合重合させることを特徴とするエポキシ樹脂組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、従来のエポキシ樹脂の長所である基材との密着性や耐熱性、あるいは機械的強度を損なうことなく優れた親水性を与え、塗料、コーティング材料、繊維の親水処理等に好適なエポキシ樹脂組成物の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】パーフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート(以下PFAということがある)(以下(メタ)アクリレートとは、アクリレートおよびメタクリレートを指称する)を重合して得られるフッ素系樹脂は、従来より知られている高親水性樹脂であるポリテトラフルオロエチレン(以下PTFEという)等のオレフィン系フッ素樹脂に比較して、表面エネルギーが低く親水性が高いことは周知のことである(例えば「フッ素樹脂ハンドブック」日刊工業新聞社刊)。このようなパーフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートから得られるフッ素系樹脂の特性を利用して特開昭48-4528、あるいは特開昭50-55630には、エポキシ樹脂と組み合わせた塗料用途への応用が開示されている。また、特開昭60-23811では、パーフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートを含む特定の共重合体を含むエポキシ樹脂組成物についての開示がある。

【0003】一方、PFAを重合して得られる重合体において、その親水性はパーフルオロアルキル基の炭素数が大きくなるほど高くなるが、その場合同時に通常用いられる炭化水素系の溶剤やエポキシ樹脂等に難溶となる。したがって、上述の従来の技術によるエポキシ樹脂との組合せにおいては、PFAと種々の共重合成分と組合せて共重合体とする等の技術により得た、溶解性の改良されたPFAの共重合体等を、溶剤あるいはエポキシ

2

樹脂に溶解させて使われたきた。本発明者らはPFAを重合して得られる重合体の持つ高親水性や耐水性を十分に発揮させ、しかも少量の添加によりエポキシ樹脂の良好な特性を損なわないためには、エポキシ樹脂と該PFAを重合して得られる重合体が、相互に溶解せず、それぞれ独立したドメインを有する2相分離した構造が好ましいことをつきとめた。

## 【0004】

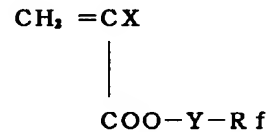
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、エポキシ樹脂中に、該エポキシ樹脂に実質的に溶解しない、PFAの重合体を含む樹脂が微粒子状(サスペンション状および/またはエマルジョン状と言ってもよい)に均一に分散された構造を有するエポキシ樹脂組成物の製造方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、グリシジル基を2個以上有するエポキシ樹脂(A)または該樹脂(A)の有機溶媒溶液中で、アクリル酸(B)と下記一般式

## 【0006】

## 【化2】



(式中、Xは水素原子、塩素原子、フッ素原子または、メチル基を表す。Yは炭素数1～3のアルキレン基または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{SO}_2-$ を表す。ここでRは炭素数1～4のアルキル基を示す。Rfは炭素数3～15のフルオロアルキル基またはパーフルオロアルキル基を表す。)で表されるパーフルオロアルキル基含有モノマー(C)を同時にその場合重合することを特徴とするエポキシ樹脂組成物の製造方法に関する。

【0007】本発明のエポキシ樹脂組成物の製造法によれば、エポキシ樹脂あるいはエポキシ樹脂の有機溶媒溶液を連続相に、該エポキシ樹脂に実質的に溶解しない含フッ素(メタ)アクリレートの重合体を含む樹脂が粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の微粒子状の分散相をなす構造のエポキシ樹脂組成物が得られる。このように2相分離した構造は、長期において安定である特長がある。さらに説明すれば、PFAのみからなるパーフルオロ(メタ)アクリレート樹脂は、このもの単体では、エポキシ樹脂あるいは一般の有機溶剤への親和性が極めて乏しく安定な分散液を得ることはできない。本発明によれば、PFAの重合体を含む、エポキシ樹脂に実質的に溶解しない樹脂を、エポキシ樹脂またはエポキシ樹脂溶液中に $2\mu\text{m}$ 以下の粒径の微粒子状に安定均一に分散させることが可能となる。この理由として、本発明の製造方法によれば、アクリル酸を仲介としてエポキシ樹脂とPFAが化学的に繋がった化合物が生成することで、パーフルオロア

3

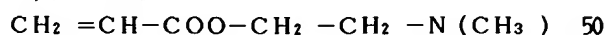
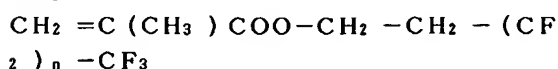
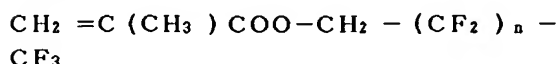
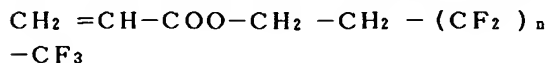
リレート樹脂を含む、エポキシ樹脂に難溶な樹脂部と、エポキシ樹脂との親和性が向上し、安定な分散液が得られるためと考えられる。

【0008】本発明に用いられる各成分について説明する。エポキシ樹脂(A)は、一分子あたりグリシジル基が2個以上有する化合物であれば特に限定されないが、例示すると以下のようなものがある。例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、1, 1'-ビス(3-tert-ブチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、テトラメチルピフェノール、ナフタレンジオール等の二価フェノール類から誘導されるグリシジルエーテル化合物、p-オキシ安息香酸、m-オキシ安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族カルボン酸から誘導されるグリシジルエステル化合物、あるいはトリグリシジルイソシアヌレートなどがある。また、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール等のフェノール類とホルムアルデヒドの反応生成物であるノボラック樹脂から誘導されるノボラック系エポキシ樹脂、フロログリシン、トリスー(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、1, 1, 2, 2, -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)等の3価以上のフェノール類から誘導されるグリシジルエーテル化合物等がある。これらの中から1種類乃至2種類以上を組み合わせて用いることができる。また、エポキシ樹脂分子に含まれる水素原子の一部を臭素等のハロゲン原子により置換されたハロゲン化エポキシ樹脂も難燃性付与等において有用な材料である。特に本発明においては、一分子中に3個以上のグリシジル基を有するノボラック型エポキシ樹脂を用いることが製造上あるいは樹脂組成物の性能上好ましいものである。

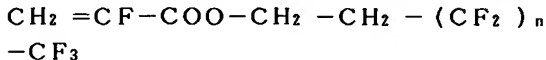
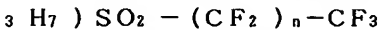
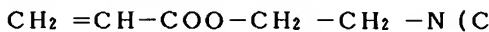
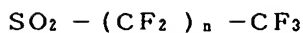
【0009】パーフルオロアルキル基含有モノマー(C)について説明する。本発明で用いられるパーフルオロアルキル基含有モノマーとしては、上記一般式で表される化合物であれば特に限定はないが、重合された含フッ素樹脂の親水性から、Rfで示されるパーフルオロアルキル基の炭素数が6以上のものが特に好ましいものであり、その群より選ばれた一種類もしくは二種類以上を混合して用いることができる。上記一般式で表されるパーフルオロアルキル基含有モノマーを具体的に例示すると、

【0010】

【化3】



4



(ここでnは2~14の整数を表す。)等を例示できるがこの限りではない。

【0011】次に、本発明のエポキシ樹脂組成物の製造方法について説明する。まず、エポキシ樹脂またはエポキシ樹脂の有機溶媒溶液にアクリル酸とパーフルオロアルキル基含有モノマーを同時に仕込み、ラジカル重合開始剤により攪拌下でその場重合するものである。これは、一般には分散重合と呼ばれる手法であり、ポリマーの重合の進行に伴い、均一溶液からポリマーが分離析出するものである。本発明の製造法によれば、析出したふっ素含有樹脂が2μm以下の粒径の微粒子状に安定均一分散したエポキシ樹脂組成物を得ることができる。

【0012】用いられる重合開始剤としては、公知のものが使用でき、熱分解あるいは紫外線の刺激等によりラジカルを発生する各種化合物を用いることができる。例示すると、クメンヒドロペルオキシド、第三ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ第三ブチルヒドロペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、メチルエチルケトンペルオキシド、過酸化ラウロイルなど過酸化物、N-N結合を有するアゾビスイソブチロニトリル(以下AIBNという)等のアゾ系化合物、過酸化水素-Fe<sup>2+</sup>、過硫酸塩-NaHSO<sub>3</sub>、過酸化ベンゾイル-ジメチルアニリンなどの単一開始剤や二元開始剤を用いることができる。

【0013】また、上記一般式で表されるパーフルオロアルキル基含有モノマーおよびアクリル酸と他のフッ素原子を有しないラジカル重合性単量体を組み合わせて共重合体とすることも有用な技術である。これらの共重合可能な成分としては、アクリル系単量体が好適なものであり、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、アルコキシ(メタ)アクリレート、シアノエチル(メタ)アクリレート、アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレートなどがある。上記要領で得られたエポキシ樹脂組成物にさらに適宜エポキシ樹脂や有機溶剤を添加して使用に供することができる。

【0014】本発明に使用する原料の量比について説明する。エポキシ基とアクリル酸のカルボキシル基については、エポキシ基1モルに対して0.01~0.3モルが付加する量比の範囲が好適である。さらに、アクリル酸とパーフルオロアルキル基含有モノマーの量比はアクリル酸1モルに対して0.2~2モルが好ましい範囲で

5

あり、これらの範囲外であれば樹脂組成物の分散安定性が不良であったり、エポキシ樹脂の長所が損なわれたり、硬化物が所期の撓水性を発揮しないことがある。

【0015】本発明のエポキシ樹脂組成物は、常法によりエポキシ樹脂硬化剤を配合し、加熱硬化される。これらのエポキシ硬化剤に特に限定はないが、例えば、芳香族アミンおよび脂肪族アミンなどのアミン系硬化剤、フェノールノボラックやクレゾールノボラックなどのポリフェノール化合物、さらには酸無水物、ジシアンジアミド、ヒドラジド化合物などがあげられる。エポキシ樹脂と硬化剤の割合は、硬化剤の活性水素がエポキシ1モルに対して0.5~1.5モルとなるよう配合されることが硬化性や硬化物の性能から好ましい。

【0016】さらに必要に応じて、硬化促進剤を添加することができる。例えば、硬化促進剤としては、ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビシクロウンデセンなどのアミン類や2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール化合物、三フッ化ホウ素アミン錯体などがあげられる。

【0017】本発明において必要に応じて有機溶剤を用いることができるが、該有機溶剤としては通常塗料において用いられる不活性有機溶剤を使用することができる。この不活性有機溶剤の代表的なものとしては、脂肪族炭化水素系のペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンまたはシクロヘキサン等や、芳香族炭化水素系のベンゼン、トルエン、あるいはキシレン等がある。さらには、石油エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ブタノール、イソプロパノール等を用いることができる。

【0018】本発明の製造方法によって得られるエポキシ樹脂組成物に、使用目的によって、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、アルミナ水和物、炭化ケイ素、カーボンブラック、シリカ等の粒状物や、炭化ケイ素、硼酸アルミニウムなどのウイスキーや、あるいは顔料、染料などを混用することもできる。特に、本発明の製造方法によって得られるエポキシ樹脂組成物を塗料用途に供するときは、染料や顔料、さらには粘度調整剤、分散剤、消泡剤、紫外線吸収剤、光安定剤、カップリング剤等の公知慣用の成分を適宜添加することができる。

【0019】

【実施例】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

#### 実施例1

エポキシ樹脂として $\alpha$ -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂である商品名スミエポキシ ESCN195(住友化学工業(株)製、エポキシ当量195g/eq)100gとトルエン100gを冷却用コンデンサーを取りつけた500ccセパラブルフラスコに仕込み、窒素雰

6

囲気下で110℃に昇温し均一なエポキシ樹脂溶液を得た。続いて、アクリル酸2gと $\beta$ -(パーフルオロオクチル)エチルアクリレート(共栄社化学(株)製、商品名ライトエステルFA-108)10gを混合し、重合開始剤としてAIBNを0.1gを添加、溶解させたものを1時間かけて滴下した。この際、液温は110℃に制御した。該溶液は滴下途上で、均一透明溶液から乳白色の溶液に変化した。さらに2時間110℃に維持し重合反応を完了させた。得られた組成物は、乳白色の均一なエマルジョンであり、一昼夜室温で保持したものの粒子の凝集や沈殿は生じなかった。また、得られた樹脂組成物を光学顕微鏡により観察したところ粒径1 $\mu$ m以下の微粒子が均一に分散した構造であることが分かった。本実施例により得られた樹脂組成物をPF-1とした。

#### 【0020】実施例2

エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂である商品名スミエポキシELA128(住友化学工業(株)製、エポキシ当量180g)100gを冷却用コンデンサーを取りつけた300ccセパラブルフラスコに仕込み、窒素雰囲気下で110℃に昇温した。続いて、アクリル酸1gと $\beta$ -(パーフルオロオクチル)エチルアクリレート(共栄社化学(株)製、商品名ライトエステルFA-108)10gを混合し、重合開始剤としてAIBNを0.1gを添加、溶解させたものを1時間かけて滴下した。この際、液温は110℃に制御した。該溶液は滴下途上で、均一透明溶液から乳白色の溶液に変化した。さらに2時間110℃に維持し重合反応を完了させた。得られた組成物は、乳白色の均一なエマルジョンであり、一昼夜室温で保持したものの粒子の凝集や沈殿は生じなかった。また、得られた樹脂組成物を光学顕微鏡により観察したところ粒径1 $\mu$ m以下の微粒子が均一に分散した構造であることが分かった。本実施例により得られた樹脂組成物をPF-2とした。

#### 【0021】実施例3、4、5

上記実施例1および2で得られた樹脂組成物を用いて、表1に示す組成で配合し、焼きつけ塗膜の水に対する接触角を測定した。結果を表1に示した。

#### 比較例1

エポキシ樹脂として $\alpha$ -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂である商品名スミエポキシESCN195(住友化学工業(株)製、エポキシ当量195g/eq)を100g、トルエン100gを冷却用コンデンサーを取りつけたセパラブルフラスコに仕込み、窒素雰囲気下で110℃に昇温させた。続いて、 $\beta$ -(パーフルオロオクチル)エチルアクリレート(共栄社化学(株)製、商品名ライトエステルFA-108)10g、重合開始剤としてAIBNを0.1gを混合、溶解させたものを1時間かけて滴下した。この際、液温は110℃に制御した。滴下途上で液は、乳濁しはじめ滴下終了以前に目視できる凝集粒や白色の沈殿を生じ、安定な分散液はでき

なかった。

【0022】比較例2

冷却用コンデンサーを備えた500ccセパラブルフラスコにトルエン200gとふっ素系界面活性剤、商品名フロラードFC430（住友スリーエム社製）1.0gを仕込み、窒素雰囲気下で110℃に昇温した。しかる後に、β-（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート（共栄社化学（株）製、商品名ライトエステルFA-108）50g、アクリル酸10g、トルエン60g、AIBNO. 5gよりなる溶液を1時間かけて滴下した。この際、液温は110℃に制御した。さらに2時間110℃に維持し重合反応を完了させた。得られた溶液を取り出し、メタノール500gを加えポリマーを沈殿させ、濾別、乾燥した。得られたパーフルオロアクリレ\*

\*ートとアクリル酸との共重合樹脂10gを秤取し、これに上記スミエボキシE SCN195を100gおよびトルエン110gを混合し、110℃で攪拌した。攪拌下では、溶液は乳白色のエマルジョン状となった。攪拌停止し、室温において1時間静置したところ容器下部にふっ素系ポリマーの沈殿が見られ安定な分散液を得ることはできなかった。

【0023】比較例3

表1に示した配合により、ふっ素系樹脂を含まないエボキシ樹脂塗膜を作成し、水に対する接触角を測定した。結果を表1に示した。

【0024】

【表1】

		実施例3	実施例4	実施例5	比較例3
樹脂組成	PF-1	212	106	—	—
	PF-2	—	—	111	—
	ELA128	—	50	—	100
	HN5500	85	85	85	85
	スミキュアD	1.0	1.0	1.0	1.0
	トルエン	—	100	100	100
接触角°（表面）		113	108	114	82

（注）1）樹脂組成の単位は重量部を表す

2）硬化条件：120℃×1時間

3）HN5500（商品名）：酸無水物系硬化剤、日立化成工業（株）製

4）スミキュアD（商品名）：三級アミン系硬化促進剤、住友化学工業（株）製